

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ :

B32B 5/20, 27/32, 31/30

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/25290

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

22. August 1996 (22.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH96/00041

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. Februar 1996 (02.02.96)

(30) Prioritätsdaten:
465/95-9 17. Februar 1995 (17.02.95) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TETRA
LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A. [CH/CH]; 70,
avenue Général-Guisan, CH-1009 Pully (CH).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LAURENT, Jacques
[CH/CH]; Route des Pléiades 22A, CH-1807 Blonay (CH).
PITTET, Michel [CH/CH]; En Craux, CH-1690 Lussy
(CH).

(74) Anwalt: FREI PATENTANWALTSBÜRO; Hedwigsteig 6,
Postfach 768, CH-8029 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS,
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD,
SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN,
ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), europäisches
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PACKAGING MATERIALS WITH A LAYER OF FOAMED POLYOLEFINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERPACKUNGSMATERIAL MIT EINER SCHICHT AUS
GESCHÄUMTEM POLYOLEFIN

(57) Abstract

A process is disclosed for producing packaging materials made of a polyolefine foam layer (B) coated at least on one side with a coating film (A). The packaging materials may be shaped by hot forming or folding processes into self-supporting packages, for example shells. The production process has a coextrusion step or an extrusion/lamination step during which the foam layer (B) is joined to its coating (A). When an extrusion/lamination step is implemented, the process may run as follows. In a first step, a single- or multilayered coating film (A) is produced by extrusion or coextrusion. In a second step, the foam layer (B) is produced by extrusion and foaming. In a third step, the coating film (A) is joined to the foam layer (B) by extrusion/lamination by extruding a polyolefine connecting layer (30) between the coating film (A) and the foam layer (B) and by pressing together the various layers. At least the side of the coating film (A) that faces the foam layer (B) is made of a polyolefine. Both this connecting layer (14) and the other connecting layer (30) extruded during the third step of the process consist of a polyolefine based on the monomer that is the main monomer of the polyolefine that forms the foam layer (B).

(57) Zusammenfassung

Das erfindungsgemässe Verfahren dient zur Herstellung von Verpackungsmaterialien, die aus einer Schaumstoffschicht (B) aus einem Polyolefin bestehen, welche Schaumstoffschicht mindestens einseitig mit einem Beschichtungsfilm (A) beschichtet ist. Das Verpackungsmaterial ist durch Wärmeformung oder Falten zu selbsttragenden Verpackungen formbar, beispielsweise zu Schalen. Das Herstellungsverfahren weist einen Coextrusionsschritt oder einen Extrusions/Laminations-Schritt auf, in dem die Verbindung zwischen der Schaumstoffschicht (B) und ihrer Beschichtung (A) erstellt wird. Mit dem Extrusions/Laminations-Schritt läuft das Verfahren beispielsweise folgendermassen ab: In einem ersten Verfahrensschritt wird durch Extrusion oder Coextrusion ein einschichtiger oder ein Multilayer-Beschichtungsfilm (A) hergestellt. In einem zweiten Verfahrensschritt wird durch Extrusion und Schäumung die Schaumstoffschicht (B) hergestellt. In einem dritten Verfahrensschritt wird durch Extrusion/Lamination der Beschichtungsfilm (A) mit der Schaumstoffschicht (B) verbunden, wobei eine Verbindungsschicht (30) aus einem Polyolefin zwischen Beschichtungsfilm (A) und Schaumstoffschicht (B) extrudiert wird und die Schichten zusammengepresst werden. Mindestens diejenige Seite des Beschichtungsfilms (A), die gegen die Schaumstoffschicht (B) gewendet ist, besteht aus einem Polyolefin und diese Verbindungsschicht (14) und die weitere im dritten Verfahrensschritt extrudierte Verbindungsschicht (30) bestehen beide aus einem Polyolefin, das auf demjenigen Monomer basiert, das das Hauptmonomer des Polyolefins der Schaumstoffschicht (B) ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERPACKUNGSMATERIAL MIT EINER SCHICHT AUS GESCHÄUMTEM POLYOLEFIN

Die Erfindung liegt im Gebiete der Verpackungsindustrie und betrifft ein Verfahren gemäss dem Oberbegriff des ersten Patentanspruchs, zur Herstellung von Verpackungsmaterial sowie Verpackungsmaterialien, die nach dem Verfahren hergestellt sind. Das nach dem Verfahren hergestellte Verpackungsmaterial weist eine Schicht aus geschäumtem Polyolefin auf, die
5 mindestens auf der einen Seite mit einem Beschichtungsfilm beschichtet ist:

Verpackungsmaterialien mit einer Schaumstoffschicht aus beispielsweise Polypropylen in der Form von quasi endlosen, aufgerollten Bahnen werden verwendet zur Herstellung von wärmegeformten, selbsttragenden Verpackungen wie beispielsweise Schalen für die Verpackung von Nahrungsmitteln. Derartige Schalen werden, wenn sie gefüllt sind, beispielsweise mit einem durchsichtigen Film verschlossen. Derartige Verpackungsmaterialien sind beispielsweise
10 anwendbar in der sogenannten "FFS-Methode" (form-fill-seal). Für diese Methode wird das bahnförmige Verpackungsmaterial in eine Vorrichtung eingespeist, in dem es zu einer Bahn von Schalen geformt wird und in der die Schalen gefüllt und mit einem Film geschlossen werden. Erst dann werden die Schalen voneinander getrennt.
15

In den beschriebenen Verpackungsmaterialien ist die Schicht aus geschäumtem Polypropylen entweder auf ihrer einen Seite oder auf beiden Seiten beschichtet. Die Schaumstoffschicht verleiht dem Material die notwendige Steifheit und der Beschichtungsfilm schliesst in erster Linie die Poren des Schaumstoffes, sodass er dicht ist und keine Flüssigkeit in den Schaumstoff eindringen kann. Je nach Zusammensetzung und Dicke des Beschichtungsfilms kann der Film die Steifheit des Verpackungsmaterials erhöhen und/oder kann er als Schutz der Schaumstoffoberfläche oder als Gas- und/oder Aromabarriere dienen. Vielfach trägt der Beschichtungsfilm auf seiner Oberfläche, die vom Schaumstoff weggewandt ist, eine Anschlussschicht, die als Verbindungsschicht zwischen dem Verpackungsmaterial und einem die Verpackung verschliessenden Film dient.

Verpackungsmaterialien mit einer Schicht von geschäumtem Polypropylen zur Herstellung von Schalen durch Wärmeverformung des Materials sind beispielsweise beschrieben in der Publikation EP-A1-0570222. Die beschriebenen Materialien werden hergestellt, indem durch eine Lamination, das heisst durch Einsatz von Wärme und Druck, eine Schaumstoffschicht und ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm miteinander verbunden werden. Der Beschichtungsfilm enthält eine Barrierschicht, die das Verpackungsmaterial gas- und aromadicht macht. Der mehrschichtige Beschichtungsfilm braucht eine Verbindungsschicht, die gegen die Schaumstoffschicht gerichtet ist und die aus einem Material bestehen muss, das fähig ist, sich mit dem Schaumstoff zu verbinden, wenn es der Wärme und dem Druck der Lamination ausgesetzt wird. Die Temperaturen, die für den Laminations-Prozess angewandt werden, sind bestimmt durch den Schaumstoff, dessen Struktur bei der Lamination nicht verändert werden soll. Dies bedeutet, dass die Verbindungsschicht des Beschichtungsfilms aus einem Polymer bestehen muss, das bei einer beträcht-

lich tieferen Temperatur plastisch wird als Polypropylen, also beispielsweise aus einem Ethylen-Copolymer.

- 5 Die relativ tief schmelzende Verbindungsschicht macht die ganze Schichtstruktur wärmeempfindlich und stellt bezüglich Recycling des Polypropylens ein Fremdmaterial dar. Zusätzlich schränkt sie die Auswahl an Polyolefinen, die für die Schaumstoffschicht anwendbar sind, ein, denn es muss ein Verbindungs-
10 material bestehen, das bei einer niedrigeren Temperatur plastisch wird als das Polyolefin der Schaumstoffschicht und das trotzdem die minimalen Anforderungen an die Thermostabilität erfüllt, die an die herzustellenden Verpackungen gestellt sind. Des weiteren machen die Anforderungen an das Material der Verbindungsschicht die Struktur des Beschichtungsfilms kompliziert, wie dies aus dem Beispiel ersichtlich ist, das in der oben genannten
15 Publikation gegeben wird.

- Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren aufzuzeigen, mit dem Verpackungsmaterialien mit einer Schaumstoffschicht aus einem Polyolefin her-
20 stellbar sind, welches Verpackungsmaterial anwendbar ist für die Weiterverarbeitung zu selbsttragenden Verpackungen, wie Schalen für die Verpackung von Nahrungsmitteln, und welches Verfahren es erlauben soll, ein Material herzustellen ohne eine Verbindungsschicht mit einer beträchtlich niedrigeren Thermostabilität als die Schaumstoffschicht sie aufweist. Mit dem erfindungs-
25 gemässen Verfahren wird es aus diesem Grunde möglich, das Polyolefin für die Schaumstoffschicht aus einer grösseren Zahl von Polyolefinen auszuwählen, als dies mit den bekannten derartigen Verfahren möglich ist. Ferner soll das nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Verpackungsmaterial weniger Fremdmaterial (anderes Material als das Material der Schaum-
30 stoffschicht) enthalten, als dies für bekannte derartige Materialien der Fall ist.

Trotzdem soll das erfindungsgemässe Verfahren nicht aufwendiger sein als bekannte Verfahren, die einem gleichen Zweck dienen.

- 5 Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren, wie es in den Ansprüchen definiert ist.

10 Das erfindungsgemässe Verfahren basiert auf einem Coextrusionsschritt oder auf einem Extrusions/Laminations-Schritt, in dem die aus einem Polyolefin bestehende Schaumstoffschicht beschichtet wird. Wird der Coextrusionsschritt angewendet, wird die Schaumstoffschicht zusammen mit der Schicht oder den Schichten des Beschichtungsfilms extrudiert. Um dabei eine gute Verbindung zwischen Schaumstoffschicht und derjenigen Schicht des Beschichtungsfilms, 15 die unmittelbar auf dem Schaumstoff aufliegt, zu erreichen, ist es notwendig, dass diese Verbindungsschicht aus einem Polyolefin besteht, das auf demjenigen Monomer basiert, das das Hauptmonomer des Schaumstoffmaterials ist, beispielsweise Propylen.

20 Dies bedeutet, dass in dem coextrudierten Verpackungsmaterial auf der Oberfläche der Schaumstoffschicht eine Schicht aufliegt, die im wesentlichen aus demselben Material besteht wie die Schaumstoffschicht selbst. Diese Verbindungsschicht kann die einzige Schicht eines einschichtigen Beschichtungsfilms 25 sein oder die innerste Schicht eines Multilayer-Beschichtungsfilms.

30 Wird der Extrusions/Laminations-Schritt angewendet, wird eine in einem separaten Extrusions- und Schäumsschritt hergestellte Schaumstoffschicht durch Extudieren/Laminieren beschichtet mit einem einschichtigen Beschich-

tungsfilm, der in einem separaten Extrusionsschritt hergestellt wurde, oder mit einem Multilayer-Beschichtungsfilm, der in einem separaten Coextrusionsschritt hergestellt wurde. Dies bedeutet, dass die Schaumstoffschicht und der Beschichtungsfilm zusammengeführt werden und dass eine weitere Verbindungsschicht dazwischen extrudiert wird. Diese weitere Verbindungsschicht, die im Extrusions/Laminations-Schritt extrudiert wird, besteht aus einem Polyolefin, das auf dem Hauptmonomer des Schaumstoff-Polyolefins basiert. Unmittelbar nach der Extrusion der weiteren Verbindungsschicht, werden die Schichten zusammengepresst mit einem Druck, der genügend hoch ist, um eine genügende Verbindung zu erzeugen, ohne die Struktur der Schaumstoffschicht zu beeinträchtigen. Auch für die Methode mit Extrusion/Lamination, muss der Beschichtungsfilm eine gegen den Schaumstoff (oder vielmehr gegen die weitere Verbindungsschicht) gewandte Verbindungsschicht aufweisen, welche aus einem Polyolefin besteht, das auf demjenigen Monomer basiert, das das Hauptmonomer des Schaumstoff-Polyolefins ist (beispielsweise Propylen). Auch diese Verbindungsschicht kann die einzige Schicht eines einschichtigen Beschichtungsfilms sein oder die innerste Schicht eines Multilayer-Beschichtungsfilms.

20

Das Verpackungsmaterial, das mit einem Extrusions/Laminations-Schritt hergestellt wird, weist unmittelbar auf der beschichteten Oberfläche der Schaumstoffschicht zwei Schichten auf, die im wesentlichen aus demselben Polyolefin bestehen wie die Schaumstoffschicht.

25

Für eine beidseitige Beschichtung einer Schaumstoffschicht können in separaten Extrusions- bzw. Coextrusionsschritten eine Schaumstoffschicht und zwei Beschichtungsfilme hergestellt und diese durch zwei Extrusions/Laminations-Schritte miteinander verbunden werden. Es können auch alle Schichten in

30

5 einem einzigen Schritt coextrudiert werden. Es kann ebenfalls in einem Coextrusionsschritt eine einseitig beschichtete Schaumstoffschicht hergestellt werden, die dann in einem Extrusions/Laminations-Schritt mit einem separat durch Extrusion oder Coextrusion hergestellten Beschichtungsfilm auf der anderen Seite beschichtet wird. In allen genannten Fällen weist das fertige Verpackungsmaterial auf den Oberflächen der Schaumstoffschicht mindestens eine Verbindungsschicht auf, die im wesentlichen aus demselben Polyolefin besteht wie die Schaumstoffschicht.

10

Das erfindungsgemässe Verfahren und Verpackungsmaterialien, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt sind, werden im Zusammenhang mit den folgenden Figuren mehr im Detail beschrieben. Dabei zeigen:

15 **Figur 1** eine beispielhafte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung eines einseitig mit einem Multilayer-Beschichtungsfilm beschichteten Verpackungsmaterials durch Extrusion/Lamination;

20 **Figur 2** eine beispielhafte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung eines einseitig mit einem Multilayer-Beschichtungsfilm beschichteten Verpackungsmaterials durch Coextrusion;

25 **Figur 3** eine beispielhafte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung eines Verpackungsmaterials, das auf der einen Seite mit einem einschichtigen, auf der anderen Seite mit einem Multilayer-Beschichtungsfilm beschichtet ist, durch Coextrusion und Extrusion/Lamination;

Figuren 4 bis 6 Querschnitte durch beispielhafte Beschichtungen von nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Verpackungsmaterialien.

5

Die im Zusammenhang mit den Figuren beschriebenen Beispiele betreffen alle Verpackungsmaterialien mit einer Schaumstoffschicht aus Polypropylen. Dies soll aber die Erfindung nicht beschränken auf die Herstellung von auf Polypropylen basierenden Verpackungsmaterialien. Dasselbe Verfahren kann
10 angewendet werden zur Herstellung von auf Polyethylen oder anderen Polyolefinen basierenden Verpackungsmaterialien.

Figur 1 zeigt schematisch eine beispielhafte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens mit drei Verfahrensschritten 1, 2 und 3. Verfahrensschritt 1 ist ein
15 Coextrusions- oder Extrusionsschritt, in dem ein Multilayer-Beschichtungsfilm A (beispielsweise fünfschichtig) oder ein einschichtiger Beschichtungsfilm hergestellt wird. Verfahrensschritt 2 ist ein Extrusions/Expansionsschritt, in dem die Schaumstoffschicht B produziert wird. Verfahrensschritt 3 ist ein
20 Extrusions/Laminations-Schritt, in dem das fertige Verpackungsmaterial C produziert wird, indem zwischen die Schaumstoffschicht B und den Beschichtungsfilm A eine Polyolefinschicht 30 (weitere Verbindungsschicht) extrudiert wird und indem die Schichten dann zusammengepresst werden mit einem
25 Pressdruck, der hoch genug ist, um eine genügende Verbindung zwischen den Schichten herzustellen.

Die Schaumstoffschicht hergestellt in Verfahrensschritt 3 besteht aus einem geschäumten Polyolefin. Für die Herstellung von selbsttragenden Verpackun-
30 gen, wie beispielsweise Schalen für die Verpackung von Nahrungsmitteln, wird

vorteilhafterweise Polypropylenschaum verwendet, da ein derartiges Material schon mit einer geringen Dicke und einer geringen Dichte selbsttragend ist. Eine Mischung eines Polypropylen mit Langkettenverzweigung (mit hoher Schmelzfestigkeit) und eines Propylen-Ethylen-Copolymers (z.B. heterophasisches Propylen-Ethylen-Blockcopolymer) geschäumt mit Hilfe eines festen oder gasförmigen Schäummittels ergibt ein Verpackungsmaterial, das wärmeverformbar ist, das aber dank seiner verminderten Sprödhheit auch durch Falten zu Verpackungen, wie beispielsweise Schalen, geformt werden kann. Sehr gute Resultate werden erreicht mit einer Mischung, die die beiden Polymere zu gleichen Teilen und 2% eines festen Schäummittels enthält.

Schaumstoffschichten aus Polypropylen, die zur Herstellung von Verpackungsmaterialien für die Formung von selbsttragenden Verpackungen dienen sollen, haben vorzugsweise eine Dicke von 0,5 bis 2 mm und eine Dichte von 0,1 bis 0,8 g/cm³, vorzugsweise von 0,3 g/cm³ und weisen eine Zellenzahl von 100 bis 300 pro mm³ auf. Dichte und Zellenzahl können durch Veränderung des Extrusionsdruckes und anderer Prozessparameter beeinflusst werden.

20

Das Polyolefin, das in Verfahrensschritt 3 extrudiert wird, muss auf demselben Monomer basieren wie das Polyolefin der Schaumstoffschicht. Für den Fall des oben beschriebenen Schaumstoffes, der aus einer Mischung eines Polypropylens und eines Propylen-Copolymers hergestellt wird, ist dies Polypropylen. Die extrudierte Verbindungsschicht hat vorteilhafterweise eine Dicke von 5 bis 30 µm.

25

Der Beschichtungsfilm A, der in Verfahrensschritt 1 hergestellt wird, muss mindestens im Bereiche seiner einen Oberfläche aus einem Polyolefin beste-

30

hen, das auf dem Monomer basiert, das das Hauptmonomer des Schaumstoff-Polyolefins ist, vorzugsweise aus demselben Polyolefin wie die weitere Verbindungsschicht 30, die in Verfahrensschritt 3 extrudiert wird. Diese Oberfläche des Beschichtungsfilms A ist in Verfahrensschritt 3 gegen die Schaumstoffschicht zu richten. Beispiele verschiedener Beschichtungsfilme werden im Zusammenhang mit den Figuren 4 bis 6 beschrieben.

Der dritte Verfahrensschritt kann wiederholt werden für eine Beschichtung der anderen Seite der Schaumstoffschicht, wobei die Beschichtungsfilme der beiden Seiten gleich sein können oder verschieden voneinander.

Es ist möglich, Verfahrensschritt 2 und Verfahrensschritt 3 in derselben Vorrichtung durchzuführen, sodass die Schaumstoffschicht innerhalb von Sekunden nach der Extrusion beschichtet wird.

Figur 2 zeigt eine weitere Variante des erfindungsgemässen Verfahrens. Diese Verfahrensvariante basiert auf einem Coextrusionsschritt 4, in dem die Schaumstoffschicht B und die Schichten eines Multilayer-Beschichtungsfilms A oder die eine Schicht eines einschichtigen Beschichtungsfilms coextrudiert werden. Um zwischen Schaumstoffschicht und der darauf liegenden Schicht eine gute Verbindung zu erhalten, besteht die auf den Schaumstoff zu positionierende Schicht des Beschichtungsfilms aus einem Polyolefin, das auf demjenigen Monomer basiert, das auch das Hauptmonomer des Schaumstoff-Polyolefins ist. Diese Schicht ist, wie in der Figur 2 dargestellt, die Verbindungsschicht 14 eines Multilayer-Beschichtungsfilms und hat eine Dicke von bis hinunter zu 5 μm . Es kann sich aber ebenfalls um die eine Schicht eines einschichtigen Beschichtungsfilms handeln, wobei die Schicht dann gleichzeitig

eine Verbindungs- und eine Schutzfunktion wahrnimmt und in diesem Falle vorteilhafterweise dicker ist.

- 5 Es ist offensichtlich, dass durch Addition von mehr Extrusionsdüsen zu den in der Figur 2 dargestellten eine Coextrusion von noch mehr Schichten möglich wird, das heisst, dass in einem Coextrusionsschritt beispielsweise ein Verpackungsmaterial herstellbar ist, daß aus einer beidseitig beschichteten Schaumstoffschicht besteht.

10

- Figur 3 zeigt eine weitere, beispielhafte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens. Nach dieser Variante wird in einem Coextrusionsschritt 4 eine mit einem einschichtigen Beschichtungsfilm A' beschichtete Schaumstoffschicht B hergestellt, die dann in einem Extrusions/Laminations-Schritt 3 mit einem Multilayer-Beschichtungsfilm A beschichtet wird. Die Verfahrensvariante gemäss Figur 3 ist eine Kombination der Verfahrensvarianten gemäss Figuren 1 und 2 und braucht aus diesem Grunde nicht weiter beschrieben zu werden. In allen drei Figuren sind gleiche Teile mit gleichen Bezugsnummern bezeichnet.
- 15
- 20

- Figuren 4 bis 6 zeigen Querschnitte durch beispielhafte Beschichtungen von Schaumstoffschichten, wie sie nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbar sind. Alle dargestellten Beschichtungen sind mit Extrusion/Lamination hergestellt und weisen deshalb alle zusätzlich zu der Verbindungsschicht 14, die ein Teil der Beschichtungsfilms ist, eine weitere Verbindungsschicht 30 auf, die im Extrusions/Laminations-Schritt extrudiert wurde. Alle dargestellten Beschichtungen können auch durch Coextrusion hergestellt werden und
- 25

würden dann bis auf eine fehlende weitere Verbindungsschicht 30 gleich aussehen wie die dargestellten Beschichtungen.

- 5 **Figur 4** zeigt einen Querschnitt durch ein beispielhaftes, mit dem erfindungs-
gemässen Verfahren herstellbares Verpackungsmaterial. Es besteht aus drei
Grundbestandteilen: aus dem Beschichtungsfilm 1, der Schaumstoffschicht B
und der weiteren Verbindungsschicht 30, die in einem Extrusions/Lamina-
tions-Schritt (Verfahrensschritt 3, Figur 1) zwischen Beschichtungsfilm A und
10 Schaumstoffschicht B extrudiert wird.

Der fünfschichtige Beschichtungsfilm, wie er in der Figur 4 dargestellt ist,
weist eine Barrierschicht 11, beispielsweise aus Ethylen-vinylalkohol-Copoly-
15 mer, auf, Adhesivschichten 12 und 13 auf beiden Seiten der Barrierschicht
11, eine Verbindungsschicht 14, die gegen die weitere Verbindungsschicht 30
gewandt ist, und eine Anschlussschicht 15, beispielsweise aus Polyethylen mit
niedriger Dichte oder aus abschälbarem Polyethylen, die beide verbindbar
sind mit einem Filmmaterial, mit dem die Verpackung, beispielsweise eine
20 Schale, bedeckt und damit verschlossen werden kann. Die Anschlussschicht 15
kann auch ersetzt sein durch eine Schutzschicht ohne Verschlussfunktion,
beispielsweise aus Polypropylen wie die Verbindungsschicht 14. Verpackungs-
materialien mit einer derartigen Schutzschicht sind anwendbar für die Her-
stellung von Verpackungen die für einen Verschluss nicht wärmebehandelt
25 werden müssen.

Die Adhesivschichten 12 und 13 bestehen aus einem Adhesiv-Material, das
sich für Verbindungen mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer eignet. Für den
30 dargestellten Fall besteht die ~~erste~~ Adhesivschicht 12, die die Barrierschicht

11 mit der Verbindungsschicht 14 (Polypropylen) verbindet, aus einem Propylencopolymer und die zweite Adhesivschicht 13, die die Barrierschicht 11 mit der Anschlussschicht 15 (Polyethylen) verbindet, aus einem Ethylencopolymer.

5

Vorteilhafte Dicken für die verschiedenen Schichten in einem Verpackungsmaterial, wie es in der Figur 4 dargestellt ist, sind: Anschlussschicht 15: 10 bis 50 μm , Adhesivschichten 12 und 13: 3 bis 5 μm , Barrierschicht 11: bis zu 10 μm , Verbindungsschicht 14: 5 bis 15 μm , weitere Verbindungsschicht 30: 5 bis 30 μm und Schaumstoffschicht B: 0,5 bis 2 mm.

10

Figur 5 zeigt einen Querschnitt durch eine weitere beispielhafte Beschichtung eines Verpackungsmaterials, das mit dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbar ist. Die Grundbestandteile sind dieselben wie in Figur 4: Schaumstoffschicht B aus Polypropylen, weitere Verbindungsschicht 30 aus Polypropylen und Beschichtungsfilm A. Der Beschichtungsfilm A besteht aus drei Schichten: Verbindungsschicht 14 aus Polypropylen, Anschlussschicht 15 und, wenn notwendig, eine Adhesivschicht 16 dazwischen.

15

20

Figur 6 zeigt einen Querschnitt durch eine weitere, beispielhafte Beschichtung eines Verpackungsmaterials, das nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbar ist. Der Beschichtungsfilm A dieses Materials ist ein extrudierter, einschichtiger Film, der aus Polypropylen besteht und der als Verbindungsschicht 14 und als Schutzschicht dient.

25

Die Figuren 4 bis 6 zeigen alle nur die eine, beschichtete Oberfläche der Schaumstoffschicht. Die andere Oberfläche kann entweder ebenfalls beschich-

30

tet sein oder nicht, wobei alle Kombinationen der drei dargestellten Beschichtungen oder ähnlicher Beschichtungen denkbar sind.

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Verfahren zur Herstellung von Verpackungsmaterial (C), das zur Formung von selbsttragenden Verpackungen anwendbar ist, das die Form einer quasi endlosen, aufrollbaren Bahn hat und das aus einer Schaumstoffschicht (B) aus einem ersten Polyolefin besteht, die mindestens einseitig mit einem Beschichtungsfilm (A) beschichtet ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem Coextrusionsschritt (4) oder in einem Extrusions/-Laminations-Schritt (3) die Verbindung zwischen Beschichtungsfilm (A) und Schaumstoffschicht (B) erstellt wird, in welchem Coextrusionsschritt (4) oder Extrusions/Laminations-Schritt (3) ein weiteres Polyolefin auf die zu beschichtende Oberfläche der Schaumstoffschicht (B) extrudiert wird, wobei das weitere Polyolefin auf demjenigen Monomer basiert, das das Hauptmonomer des Polyolefins der Schaumstoffschicht (B) ist.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass alle Schichten des Beschichtungsfilms (A) oder der Beschichtungsfilme und die Schaumstoffschicht (B) miteinander in demselben Coextrusionsschritt (4) coextrudiert werden, wobei die Schicht oder die Schichten, die unmittelbar auf die Schaumstoffoberfläche extrudiert werden, Verbindungsschichten (14) sind und aus dem weiteren Polyolefin bestehen.

25

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindungsschicht (14) eine minimale Dicke von 5 µm hat.

30

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem ersten Verfahrensschritt (1) durch Extrusion oder Coextrusion ein einschichtiger oder Multilayer-Beschichtungsfilm (A) produziert wird, welcher Beschichtungsfilm (A) aus einem zweiten Polyolefin besteht oder auf
5 mindestens einer seiner Oberflächen eine Verbindungsschicht (14) aus dem zweiten Polyolefin aufweist, dass in einem zweiten Verfahrensschritt (2) die Schaumstoffschicht (B) aus dem ersten Polyolefin durch Extrusion und Schäumung hergestellt wird und dass in einem dritten Verfahrensschritt (3) durch Extrusion/Lamination die Schaumstoffschicht (B) mit
10 dem Beschichtungsfilm (A) beschichtet wird, indem die Schaumstoffschicht (B) mit dem Beschichtungsfilm (A) derart zusammengeführt wird, dass die Verbindungsschicht (14) gegen die Schaumstoffschicht (B) gewandt ist, indem zwischen die Schaumstoffschicht (B) und den Beschichtungsfilm (A) eine weitere Verbindungsschicht (30) aus einem dritten
15 Polyolefin extrudiert wird und indem die Schichten einem Pressdruck ausgesetzt werden, wobei das zweite und das dritte Polyolefin auf demjenigen Monomer basieren, das das Hauptmonomer des Polyolefins der Schaumstoffschicht ist.
- 20
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weitere Verbindungsschicht (30) eine Dicke von 5 bis 30 μm hat.
- 25
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der dritte Verfahrensschritt (3) zur Beschichtung der zweiten Oberfläche der Schaumstoffschicht (B) wiederholt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schaumstoffschicht, die im dritten Verfahrensschritt (3) durch Extrusion/-Lamination auf der einen Seite beschichtet wird, eine Schaumstoffschicht ist, die auf der anderen Seite in einem vorangehenden Coextrusionsschritt bereits beschichtet worden ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Hauptmonomer des Polyolefins, aus dem die Schaumstoffschicht (B) besteht, Propylen ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Beschichtungsfilm (A) hergestellt wird durch Coextrusion einer Barrierschicht (11) aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, einer Verbindungsschicht (14) aus Polypropylen, die die eine Oberfläche des Beschichtungsfilms bildet, einer Anschlussschicht (15) aus Polyethylen, die die andere Oberfläche des Beschichtungsfilms bildet, einer ersten Adhesivschicht (12) zwischen Barrierschicht (11) und Verbindungsschicht (14) und einer zweiten Adhesivschicht (13) zwischen Barrierschicht (11) und Anschlussschicht (15), wobei die erste Adhesivschicht (12) aus einem Propylen-Copolymer und die zweite Adhesivschicht (13) aus einem Ethylen-Copolymer besteht.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Beschichtungsfilm (A) hergestellt wird durch Coextrusion einer Barrierschicht (11) aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, einer Verbindungsschicht (14) aus Polypropylen, die die eine Oberfläche des Beschichtungsfilms bildet, einer Schutzschicht aus Polypropylen, die die

andere Oberfläche des Beschichtungsfilms bildet, einer ersten Adhesivschicht (12) zwischen Barrierschicht (11) und Verbindungsschicht (14) und einer zweiten Adhesivschicht (13) zwischen Barrierschicht (11) und Schutzschicht, wobei die erste und die zweite Adhesivschicht (12, 13) aus einem Propylen-Copolymer bestehen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Beschichtungsfilm (A) hergestellt wird durch Coextrusion einer Verbindungsschicht (14) aus Polypropylen, die die eine Oberfläche des Beschichtungsfilms bildet, und einer Anschlussschicht (15) aus Polyethylen, die die andere Oberfläche des Beschichtungsfilms bildet, und einer Adhesivschicht (16) zwischen Verbindungsschicht (14) und Anschlussschicht (15).

15

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polyolefin, das für die Herstellung der Schaumstoffschicht (B) verwendet wird, eine Mischung ist aus einem Polypropylen mit Langkettenverzweigung und einem Propylen-Ethylen-Copolymer.

20

13. Verpackungsmaterial (C) hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bestehend aus einer Schaumstoffschicht (B) aus einem ersten Polyolefin, welche Schaumstoffschicht (B) mindestens auf der einen Seite mit einem Beschichtungsfilm (A) beschichtet ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung der Schaumstoffschicht (B) unmittelbar auf der Oberfläche der Schaumstoffschicht mindestens eine Verbindungsschicht (14, 30) aufweist, die aus einem weiteren Polyolefin besteht, wobei das weitere Polyolefin

25

30

auf demjenigen Monomer basiert, das das Hauptmonomer des ersten Polyolefins ist.

- 5 14. Verpackungsmaterial nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass es ausserhalb der mindestens einen Verbindungsschicht (14, 30) weitere Schichten (11, 12, 13, 15, 16) aufweist.
- 10 15. Verpackungsmaterial nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine der weiteren Schichten eine Barrierschicht (11) ist.
- 15 16. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass das erste und das weitere Polyolefin auf Propylen basierende Polyolefine sind.
- 20 17. Verpackungsmaterial nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindungsschicht (14) oder die Verbindungsschicht (14) zusammen mit der weiteren Verbindungsschicht (30) eine Dicke haben von 5 bis 60 μm .
- 25 18. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eine der äussersten Schichten des Verpackungsmaterials eine Anschlussschicht (15) aus Polyethylen niedriger Dichte oder aus abschälbarem Polyethylen ist.

19. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 13 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schaumstoffschicht (B) beidseitig beschichtet ist und dass die beiden Beschichtungsfilme (A, A') voneinander verschieden sind.

5

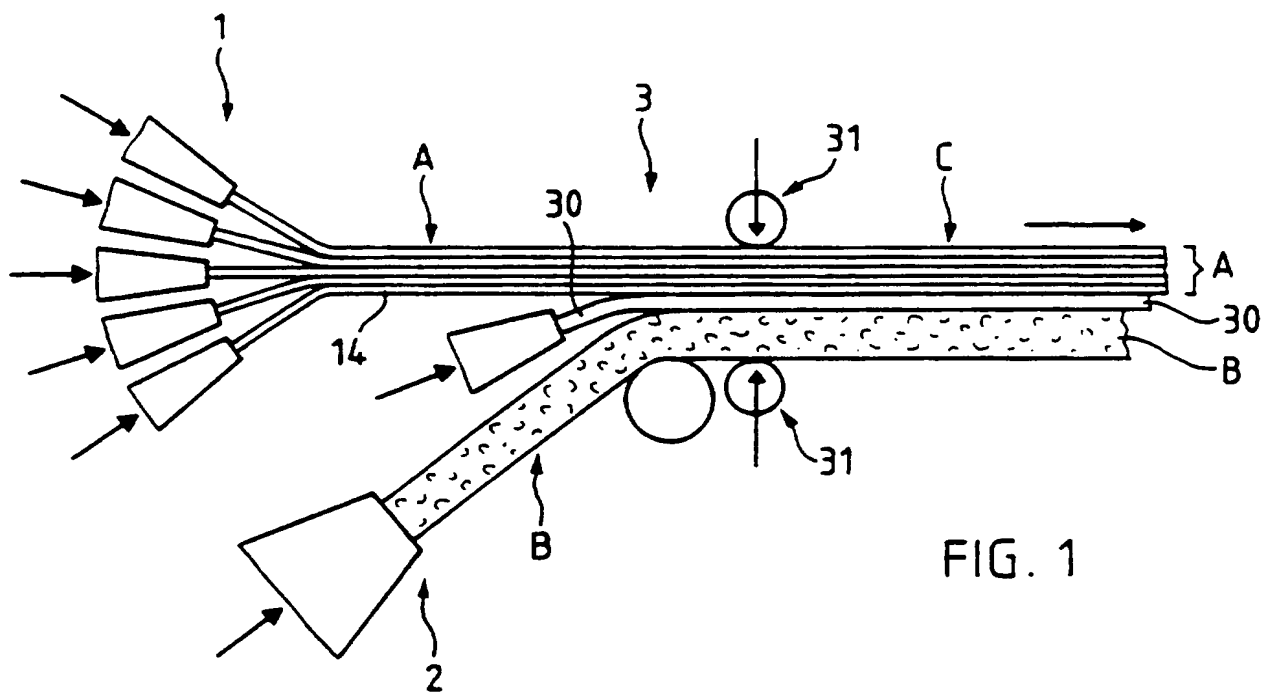


FIG. 1

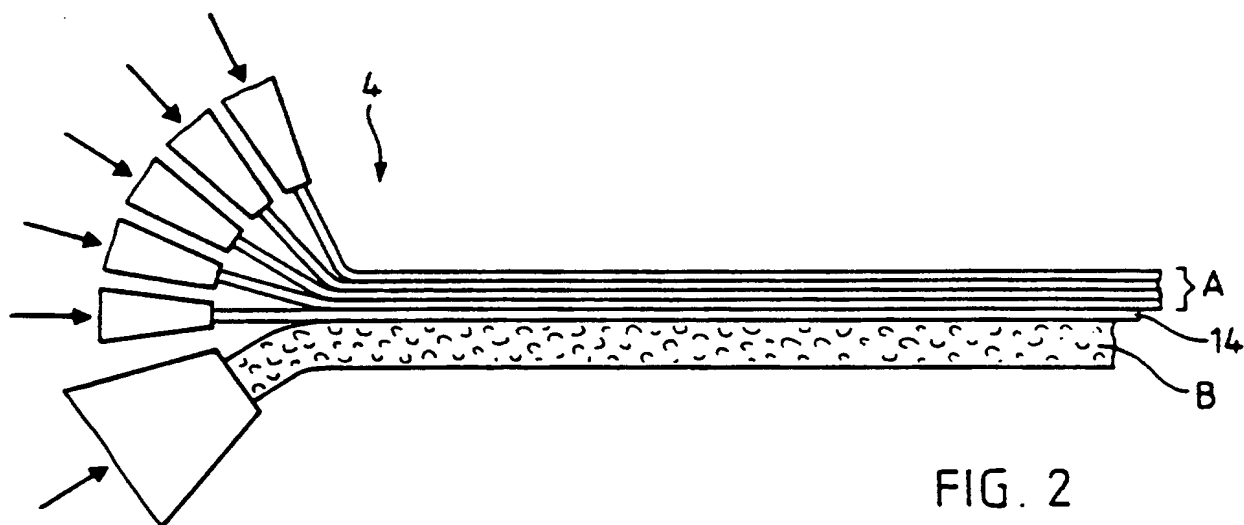


FIG. 2

2/2

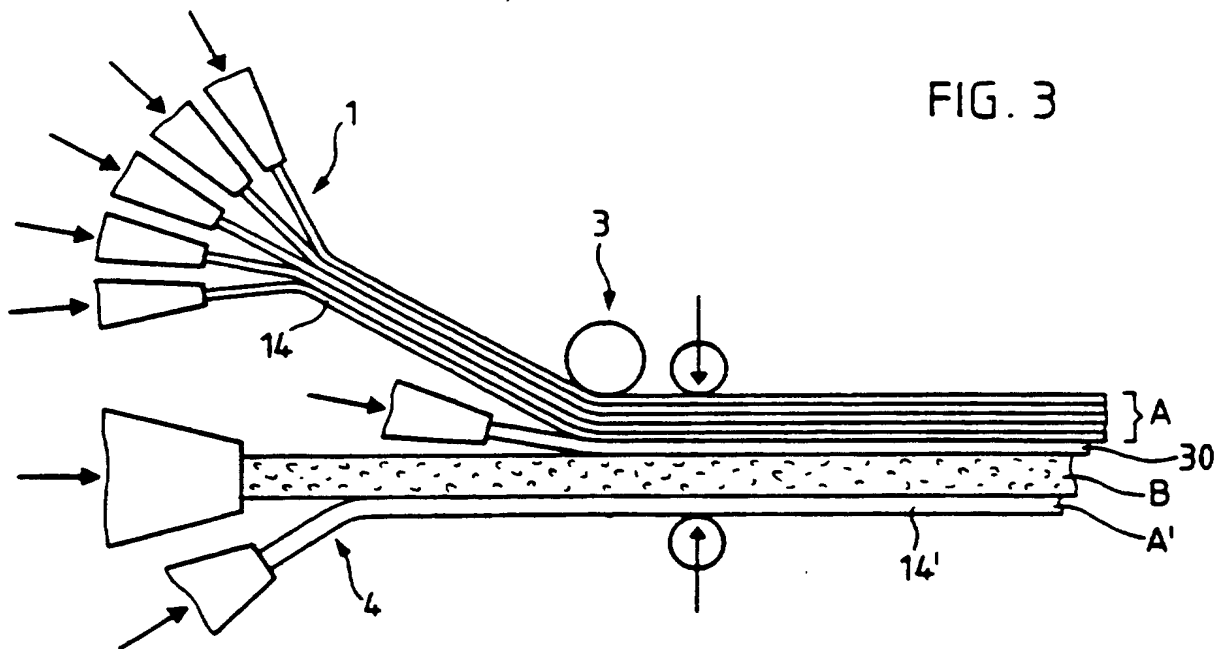


FIG. 3

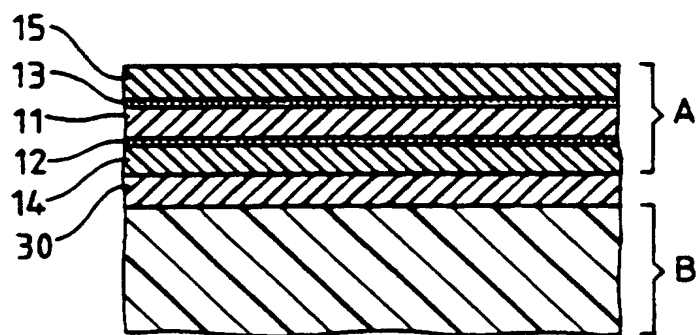


FIG. 4

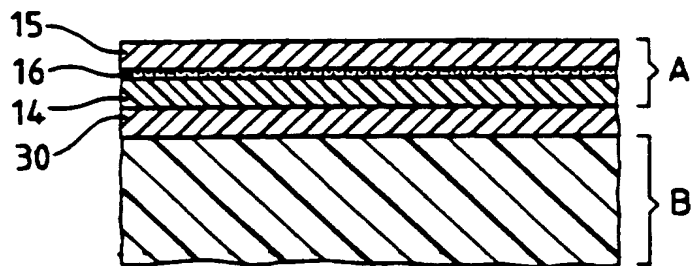


FIG. 5

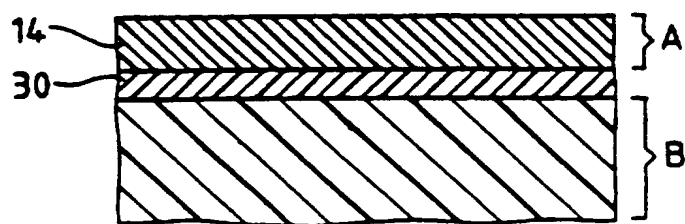


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

CH 96/00041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B32B5/20 B32B27/32 B32B31/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B32B B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,37 22 139 (STOLL KUNSTSTOFFE GMBH & CO KG) 19 January 1989 see claims ---	1-5,8, 13,14,18
A	FR,A,2 388 659 (BASF AG) 24 November 1978 see example 3 ---	1,13
A	EP,A,0 344 726 (SEKISUI PLASTICS) 6 December 1989 siehe Tabelle 2, Beispiel 16 see page 8, line 42 - line 49; claims 1,2 ---	1,4,8, 13,14,16
A	EP,A,0 570 222 (GRACE W R & CO) 18 November 1993 cited in the application see page 4, line 6 - line 41; claims; figure --- -/--	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 1996

Date of mailing of the international search report

11-04-1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pamies Olle, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 96/00041

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,90 04517 (NIELSEN EMBALLAGE) 3 May 1990 see the whole document ---	1-19
A	EP,A,0 456 890 (GUNZE LTD) 21 November 1991 see page 5, line 37 - page 6, line 22 see page 6, line 50 - line 54 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P 2H 96/00041

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3722139	19-01-89	NONE	
FR-A-2388659	24-11-78	DE-A- 2721532 BE-A- 866294	09-11-78 24-10-78
EP-A-0344726	06-12-89	JP-A- 1301235 JP-C- 1817984 JP-B- 5023589 AU-B- 630315 AU-B- 3583389 CA-A- 1293913 DE-D- 68918159 DE-T- 68918159 US-A- 4911978	05-12-89 27-01-94 05-04-93 22-10-92 30-11-89 07-01-92 20-10-94 02-03-95 27-03-90
EP-A-0570222	18-11-93	BR-A- 9301822 CA-A- 2083004 JP-A- 6032343	16-11-93 14-11-93 08-02-94
WO-A-9004517	03-05-90	CA-A- 2000239 CH-A- 677752 EP-A- 0440713	27-04-90 28-06-91 14-08-91
EP-A-0456890	21-11-91	JP-A- 4022621 US-A- 5069953	27-01-92 03-12-91

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B32B5/20 B32B27/32 B32B31/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B32B B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,37 22 139 (STOLL KUNSTSTOFFE GMBH & CO KG) 19.Januar 1989 siehe Ansprüche ---	1-5,8, 13,14,18
A	FR,A,2 388 659 (BASF AG) 24.November 1978 siehe Beispiel 3 ---	1,13
A	EP,A,0 344 726 (SEKISUI PLASTICS) 6.Dezember 1989 siehe Tabelle 2, Beispiel 16 siehe Seite 8, Zeile 42 - Zeile 49; Ansprüche 1,2 ---	1,4,8, 13,14,16
A	EP,A,0 570 222 (GRACE W R & CO) 18.November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 6 - Zeile 41; Ansprüche; Abbildung ---	1-19
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18.März 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11.04.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pamies Olle, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,90 04517 (NIELSEN EMBALLAGE) 3.Mai 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-19
A	EP,A,0 456 890 (GUNZE LTD) 21.November 1991 siehe Seite 5, Zeile 37 - Seite 6, Zeile 22 siehe Seite 6, Zeile 50 - Zeile 54 -----	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3722139	19-01-89	KEINE	
FR-A-2388659	24-11-78	DE-A- 2721532	09-11-78
		BE-A- 866294	24-10-78
EP-A-0344726	06-12-89	JP-A- 1301235	05-12-89
		JP-C- 1817984	27-01-94
		JP-B- 5023589	05-04-93
		AU-B- 630315	22-10-92
		AU-B- 3583389	30-11-89
		CA-A- 1293913	07-01-92
		DE-D- 68918159	20-10-94
		DE-T- 68918159	02-03-95
		US-A- 4911978	27-03-90
EP-A-0570222	18-11-93	BR-A- 9301822	16-11-93
		CA-A- 2083004	14-11-93
		JP-A- 6032343	08-02-94
WO-A-9004517	03-05-90	CA-A- 2000239	27-04-90
		CH-A- 677752	28-06-91
		EP-A- 0440713	14-08-91
EP-A-0456890	21-11-91	JP-A- 4022621	27-01-92
		US-A- 5069953	03-12-91

